



JP58018880

Biblio

Drawing



DIAPHRAGM FOR FUEL CELL

Patent Number: JP58018880
Publication date: 1983-02-03
Inventor(s): INOUE TADASHI; others: 02
Applicant(s): ASAHI DOW KK
Requested Patent: ☐ JP58018880
Application Number: JP19810116153 19810724
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M8/02; H01M2/16
EC Classification:
Equivalents: JP1052866B, JP1566321C

Abstract

PURPOSE: To make a diaphragm with an extremely low electric resistance to work as a fuel barrier by preparing the diaphragm from a hydrophilic film with an ion-conducting property, which is prepared by introducing sulfo groups onto a vinyl chloride system resin.

CONSTITUTION: A hydrophilic film, or a base material, is made from a thin film which is prepared by forming a vinyl chloride system resin, so that it has 0.1-3 milliequivalents/g, preferably 0.2-2 milliequivalents/g, by exchange capacity of sulfo groups, so that it has an electric resistance of $0.05-2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, preferably below $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, in dilute sulfuric acid, and so that its transmission coefficient with methanol is below $5 \times 10^{-3} \text{ cm/min}$, preferably below $1 \times 10^{-3} \text{ cm/min}$. Thus made base material is integrated with at least one piece of reinforcing material selected from a microporous film, a woven fabric, a non-woven fabric and a knitting so as to obtain a hydrophilic film. Thus obtained hydrophilic film is used by interposing it between a positive electrode touching a gas containing oxygen and a negative electrode touching an anolyte, and works as a fuel-cell diaphragm having an excellent ion-conducting property.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平1-52866

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 平成1年(1989)11月10日

H 01 M 8/02
C 08 J 5/22

1 0 1

E-7623-5H
7258-4F

発明の数 1 (全7頁)

⑮発明の名称 燃料電池用隔膜

⑯特 願 昭56-116153

⑰公 開 昭58-18880

⑱出 願 昭56(1981)7月24日

⑲昭58(1983)2月3日

⑳発 明 者 井 上 正 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭ダウ株式会社
社内
㉑発 明 者 桑 原 積 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭ダウ株式会
社内
㉒発 明 者 吉 江 清 敬 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭ダウ株式会
社内
㉓出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉔代 理 人 弁理士 豊田 善雄
審 査 官 高 松 猛

1

2

㉕特許請求の範囲

1 塩化ビニル系樹脂を成形した薄膜を基材とし、交換容量にして0.1～3ミリ当量/グラムのスルホン基を有し、希硫酸中の電気抵抗が $0.05 \sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ で、かつ、メタノールの透過係数が $5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{min}$ 以下である親水性膜からなることを特徴とするイオン導電性に優れた燃料電池用隔膜。

2 基材が微多孔膜、織布、不織布及び編物よりなる群から選択される補強材の1枚以上と一体化されたものである特許請求の範囲第1項記載の燃料電池用隔膜。

3 希硫酸中の電気抵抗が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の親水性膜である特許請求の範囲第1項または第2項のいずれか1項に記載の燃料電池用隔膜。

4 メタノールの透過係数が $1 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{min}$ 以下である特許請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載の燃料電池用隔膜。

発明の詳細な説明

本発明は、燃料電池用隔膜に関し、詳しくは燃料溶解型燃料電池用隔膜に関し、特にメタノールに代表される液体燃料を燃料とする燃料電池用隔膜に関するものである。

従来、燃料溶解型燃料電池において、例えば、

燃料を溶解した電解質(アノライトという)と陽極(空気電極という)との間に、イオン導電性を有する固体膜を上記空気電極に密着させて介在させる使用することが知られている(特開昭54-154048号公報参照)。上記公報によれば、固体膜として、ポリスチレンとポリエチレンのグラフトポリマーに相当量のスルホン基を導入したものやナフイオン(商品名、米国デュボン社製)のようなスルホン基を有するフッ素系樹脂膜を使用することが開示されている。

一般に従来開示されている燃料電池用隔膜は厚みが厚く、かつ、電気抵抗が高く、また、燃料(例えばメタノール)の透過が大きい等の性能面での欠点と、価格面でも高価であるという欠点があるためいまだに燃料電池は特殊な用途にしか実用化されていない。

ところが、このような従来の燃料電池の一例として一般的なメタノール電池を図示すれば第1図のようになる。第1図において、1は陽極(空気極)、2は親水性膜、3は多孔膜、4は陰極(メタノール極)、5はアノライト、すなわちメタノールを含有した希硫酸溶液であり、6はメタノール水溶液供給口、7は炭酸ガス放出口、8は空気供給口、9は空気放出口、10は陰極槽、11は

陽極槽である。空気のように酸素を含む気体と接触する陽極とアノライトに接触する陰極との間に親水性膜を介在させて燃料電池を構成してある。陰極槽 10 において、メタノールは炭酸ガスにまで酸化されて電子を陰極 4 に放出し、生成した水は空気供給口 8 から空気放出口 9 へ矢印方向に流れる空気によって運び去られる。第 1 図に示されたメタノール電池のような燃料溶解型燃料電池用の隔膜として特に要求される性能面での特性についてさらに詳細に説明すると、

- ① 使用される電解液中で化学的にも物理的にも安定であること、
 - ② 使用される電解液中での電気抵抗が小さいこと、
 - ③ 水及び燃料に対するバリアー性が優れること、
- 等の特性が特に必要となる。

例えば

- (イ) 化学的に不安定な隔膜では、長期間の使用が困難、
- (ロ) 物理的に不安定な隔膜では燃料電池へ隔膜を装着するのが困難なばかりか、寸法変化の大きい膜では、使用中にシワ等の発生により、膜の乾き及びガス等の付着により、みかけの抵抗が増大し、電池電圧が低下する、
- (ハ) 電気抵抗が大きい隔膜では電池の内部抵抗が増大し、高電流密度の放電時電池電圧が極端に低下する、
- (ニ) 水に対するバリアー性の劣る隔膜では、陽極で発生する水が陰極側に拡散移動し、電解液の濃度が低下するため、しばしば電解液を交換する必要がある、
- (ホ) 燃料に対するバリアー性が劣る隔膜では、燃料が陰極側から陽極側に拡散移動するため燃料効率が悪く、しかも燃料が陽極で反応し電圧が低下する、

等の問題を生じるため上記の①～③の特性を有することが必須となる。しかしながら、現状では上記の要求特性を実用的に十分満足する隔膜は知られていなかった。

本発明者らは、上記の従来隔膜の欠点を改良すべく種々検討を施した結果、特願昭56-24993号において特定のエチレン系共重合体にスルホン基を導入した親水性膜が極めて優れた燃料電池用隔

膜として使用できることを提案した。

しかしながら、上記の親水性膜は、従来公知の燃料電池用隔膜に比較して極めて優れる性能を有するものの、燃料の透過性において改善の余地があつた。

そして、本発明者らは、上記の改善を種々実施する中で本発明に到達した。

本発明について説明すると、本発明は、塩化ビニル系樹脂を成形した薄膜を基材とし、交換容量にして0.1～3 ミリ当量/グラムのスルホン基を有し、希硫酸中の電気抵抗が $0.05 \sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ で、かつ、メタノールの透過係数が $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{min}$ 以下である親水性膜からなることを特徴とするイオン導電性に優れた燃料電池用隔膜である。

本発明の燃料電池用隔膜は、本来イオン導電性を有さない塩化ビニル系樹脂を成形した薄膜にスルホン基を導入して、イオン導電性を付与した親水性膜よりなるものであるから、電気抵抗が極端に低いものでも燃料に対する優れたバリアー性を有する特徴があり、性能面及び価格面の両面から燃料溶解型燃料電池用隔膜として特に好適となる。

本発明についてさらに詳細に説明すると、本発明は、塩化ビニル系樹脂を成形した薄膜を基材とし、交換容量にして0.1～3 ミリ当量/グラム、好ましくは0.2～2 ミリ当量/グラムのスルホン基を有し、希硫酸中の電気抵抗が $0.05 \sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下でかつメタノールの透過係数が $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{min}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{min}$ 以下である親水性膜単独あるいは基材が微多孔膜、織布、不織布及び編物よりなる群から選択される補強材の1枚以上と一体化した親水性膜からなる燃料電池用隔膜であつて、特に好ましくは酸素を含む気体と接触する陽極と、アノライトに接触する陰極との間に介在させて使用される燃料電池用隔膜である。

そして、本発明の燃料電池用隔膜が適用できる燃料電池について、具体的に説明すると、例えば、酸性電解液では、メタノール、エタノール、ギ酸、ホルムアルデヒド、アルカリ性電解液では、メタノール、エタノール、エチレングリコールの他に、ベンジアルアルコール、プロピレングリコール、ギ酸ソーダ、イソプロパノール、s-ブタノール等の有機物及び、アンモニア、ヒドラジ

ン等の無機物を電解液に溶解した燃料を使用する燃料電池に適用できる。

そして、本発明の燃料電池用隔膜が①酸性、中性、アルカリ性のいずれの電解液中でも電気抵抗が極めて低い、②燃料透過に対する優れたバリア性を有する、③厚みが薄い、④酸性及びアルカリ性のいずれの水溶液でも化学的に安定である、⑤価格が安い、等々の特徴を有するために、酸性あるいはアルカリ性のいずれの電解液を使用する燃料電池に使用しても、①の特性から内部抵抗を低くできるため、高電流密度で電流を取り出しても電圧降下が小さい、②の特性から陽極での分極が小さいため電圧の高い燃料電池になるとともに燃料効率が低い、③の特性から燃料電池を小さくできるため、容積あたりの出力が大きい、等々の特徴を有した実用的な燃料電池となる。

次に、本発明の燃料電池用隔膜の製法例について説明すると、本発明の燃料電池用隔膜は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、塩化ビニル系樹脂に相溶性を有し、しかも抽出可能な可塑剤を10～200重量部含有する混合物よりなる薄膜を発煙硫酸と反応させることにより極めて短時間に得られるもので、交換容量にして0.1～3ミリ当量/グラム、好ましくは0.2～2ミリ当量/グラムのスルホン基を有し、希硫酸中の電気抵抗が $0.05 \sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、かつメタノールの透過係数が $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{min}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{min}$ 以下の特性を有する燃料電池用隔膜を得ることができる。

この方法によつて得られる燃料電池用隔膜は、スルホン化以外の副反応が少なく、膜の表層部から内部までほぼ均一にスルホン基が結合しているために、低電気抵抗のものでも、物理的にも化学的にも安定で、しかも電解液中での面積膨潤性が小さく、かつ、メタノール等の有機物に対するバリア性に優れた、極めて実用性に富んだ燃料電池用隔膜となる。

上記の製法例についてさらに詳細に説明すると、従来公知の方法で得られる塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、塩化ビニル系樹脂に対し相溶性であり、かつ、スルホン化前、あるいはスルホン化中、あるいはスルホン化後の少なくともいずれかにおいて抽出可能な可塑剤を10～200重量部含有する混合物を、例えば、5～100 μm 厚みのフ

イルムに成形し、発煙硫酸にて可塑剤を抽出しながらスルホン化反応させるか、あるいはスルホン化する前に溶剤にて可塑剤を少なくとも1部抽出し、次いで発煙硫酸と反応させることにより得られる。

そして、本発明で言う塩化ビニル系樹脂とは、塩化ビニルモノマーの重合体、及び/又は、塩化ビニルと共重合可能なビニル系モノマー例えば、酢酸ビニル、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル類等と塩化ビニルの共重合体である。また、本発明における塩化ビニル共重合体とは、塩化ビニル含有量50重量%以上、モノマー50重量%以下の共重合体である。

また、本発明で言う、塩化ビニル系樹脂に相溶性を有し、しかも抽出可能な可塑剤とは、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、少なくとも10重量部が均一に分散でき、熔融成形法あるいは溶液キャスト法等により薄肉フィルムが成形できるものであつて、しかも塩化ビニル系樹脂をほとんど溶解しない溶剤あるいは発煙硫酸等により反応前、反応中あるいは反応後、すみやかにフィルムあるいは親水性膜から抽出できるものであれば良い。

可塑剤の例としては、例えば、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ブチラウリルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類、ジオクチルアジペート、ジオクチルアゼレート、ジオクチルセバケート等の直鎖二塩基酸エステル類、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、モノオクチルジフェニルホスフェート、モノブチルジキシレニルホスフェート、トリオクチルホスフェート等のリン酸エステル類、エポキシ化植物油のようなエポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、塩化パラフィン、五塩化ブチルスチアレート等の塩素化物、塩素化脂肪酸エステル類、パラフィン類等の通常、プラスチック用可塑剤として使用されるものあるいは上記の特性を有するその他種々の添加剤から少なくとも1種選ばれ、塩化ビニル系樹脂に分子状に近い状態で分散でき、かつ塩化ビニル系樹脂を可塑化できるものから選ばれるものである。

そして、可塑剤の混合割合は、塩化ビニル系樹

脂100重量部に対し10~200重量部、好ましくは15~100重量部が適当であり、200重量部を越えると薄肉フィルムの成形性が難かしく、また10重量部未満ではその添加効果が小さく低電気抵抗の親水性膜が得がたいため、上記した10~200重量部好ましくは15~100重量部となる。

塩化ビニル系樹脂と上記に可塑剤の混合方法は特に制限されるものではなく、通常のプラスチック加工で使用される方法、例えば粉末塩化ビニル系樹脂に可塑剤を含浸させてヘンシエルミキサーで混合する方法、あるいは塩化ビニル系樹脂及び可塑剤を溶解可能な溶剤に希釈して均一分散する方法がある。そして、上記混合物を、溶剤を含まない混合物では圧縮成形法、抽出法等の方法で、溶剤を含有する混合物では、溶液キャスト法、溶液キャスト法等により薄肉フィルムを成形する。そして本発明の燃料電池用隔膜を製造するにあたり、補強材で複合化されないものでは上記したフィルム厚み5~100 μm が好適で、5 μm 未満では機械強度が弱くなり実用的に取り扱いが困難であり、また、100 μm を越えるとスルホン化に要する時間が長くなるため上記した5~100 μm のフィルムが好適である。

そして、上記フィルムにスルホン基を導入するにあたり、例えば上記した可塑剤を塩化ビニル系樹脂をほとんど溶解することなく可塑剤を溶解し得る溶剤でフィルムから抽出した後、あるいは可塑剤を抽出することなく含有した状態で発煙硫酸でスルホン化する。

そして好ましいスルホン化反応条件は、温度が60 $^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは45 $^{\circ}\text{C}$ ~20 $^{\circ}\text{C}$ 、時間が3時間以内、好ましくは150分以内、より好ましくは5~100分であり、この条件を越える反応では、酸化劣化反応、その他の好ましくない副反応が発生しやすくなる。この条件内でフィルム厚み、可塑剤の混合割合に応じて発煙硫酸中の三酸化イオウの濃度を適宜選択することにより目的とする燃料電池用隔膜に好適の特性を有する親水性膜を得ることができる。

そして上記方法においてスルホン化処理した後、膜に付着している反応液を濃硫酸及び希硫酸等で希釈した後充分水洗し、炭酸カリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性試薬にて中和し充分水洗して乾燥させ取り扱うことが便利である。ま

た、フィルム内に分散した可塑剤は、スルホン化中にスルホン化剤と置換するか、あるいはスルホン化物となつて発煙硫酸あるいはスルホン化反応以降で実施される洗浄及び／又は中和工程で除去され、最終的に得られる親水性膜にはほとんど残らない。

そして、上記方法において得られる親水性膜が特に燃料電池用隔膜に好適な特性を有することは、可塑剤を含有する薄肉の塩化ビニル系樹脂フィルムが、可塑剤を含有した状態、あるいは可塑剤を抽出後のいずれの場合でも、発煙硫酸と反応させることにより、①極めて大きい反応速度で反応すること、②スルホン化以外の副反応が少ないこと、③膜表層部が過処理になることをなく膜の中心部にすみやかにスルホン基を導入できること、及び④可塑剤が抜けて生じる微孔の表面が主体的にスルホン化されるため電解液中での膨潤性が著しく小さくできること、等により、機械強度が大きく、低電気抵抗で、かつメタノール等の有機物に対するバリアー性に優れた特性を有する親水性膜となるものと推察される。

また、塩化ビニル系樹脂スルホン化膜が微多孔膜、織布、不織布及び／又は編物等で複合化されたものよりなる燃料電池用隔膜の製法例について説明すると、前記の塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、塩化ビニル系樹脂に相溶性を有し、しかも抽出可能な可塑剤を10~200重量部含有する混合物あるいは、この混合物よりなる薄膜の少なくとも1枚と、多孔膜、織布、不織布及び編物よりなる群から選ばれた少なくとも1枚の補強材とを一体化してなる複合フィルムを、可塑剤を抽出後あるいは含有した状態で、前記の製法例と同様に発煙硫酸と反応させることにより交換容量にして0.1~3ミリ当量／グラム好ましくは0.2~2ミリ当量／グラムのスルホン基を有し、希硫酸中の電気抵抗が0.05~2 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、かつメタノールの透過係数が $5 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{min}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{min}$ 以下の特性を有する燃料電池用隔膜を得ることができる。

この方法で得られる燃料電池用隔膜は、微多孔膜、織布、不織布及び編物等の補強材により補強されているために塩化ビニル系樹脂フィルム単独から得られる膜に比べてさらに電解液中での膨潤性が小さく、かつ耐酸化劣化性に優れさらに機械

強度に優れる特徴がある。

そして、本発明で言う微多孔膜、織布、不織布及び編物とは、無機系の素材又は有機高分子材料を膜状に形成したものあるいは有機高分子繊維より従来公知の方法で得られるものから選ばれるものであつて、電解液中でのイオン導電性に優れ、かつ塩化ビニル樹脂と一体化でき、しかも発煙硫酸及びアルカリ性試薬等に比較的の不活性な素材であれば良く、特に限定するものではない。例えば、微多孔膜では、硬質の塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等が塩化ビニル系樹脂と複合化しやすく、また、発煙硫酸等の薬品に対して比較的の不活性なため好適となる。また、織布、不織布及び編物では、硬質の塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素系樹脂よりなるものが塩化ビニル系樹脂と複合化しやすく、また発煙硫酸等の薬品に比較的の不活性なため好適である。

そして、可塑剤を含有する塩化ビニル系樹脂と上記の補強材から複合フィルムを得る方法は、例えば、可塑剤及び塩化ビニル系樹脂を溶剤に溶解した溶液を補強材に塗布あるいは溶液中に補強材を浸漬し、補強材に溶液を含浸させた後、溶剤を除去して複合化する方法、フィルムと補強材を接着剤により接着して複合化する方法、あるいは、可塑剤を混合した塩化塩化ビニル系樹脂混合物を直接熱間で補強材と接触させて複合化する方法、あるいは、可塑剤を混合した塩化ビニル系樹脂混合物から薄肉フィルムを成形し補強材と複合化する方法等の種々の方法で薄肉フィルムにピンホール等の欠陥部分を形成しない状態で実施すれば良い。

そして、上記の複合フィルムの構成は、特に限定するものではないが、例えば、前記薄肉フィルムとポリプロピレン製織布から複合フィルムを形成する場合には薄肉フィルム／織布／薄肉フィルム、また前記薄肉フィルムと塩化ビニル系樹脂製微多孔膜から複合フィルムを形成する場合には薄肉フィルム／微多孔膜、薄肉フィルム／微多孔膜／薄肉フィルム、微多孔膜／薄肉フィルム／微多孔膜等々の構成で実施することが実用的に好適である。

また、前記の製法例において、可塑剤を含有する塩化ビニル系樹脂フィルムを例えば電離性放射

線を照射して架橋、あるいは塩化ビニル系樹脂と可塑剤の混合物に有機過酸化物あるいはヘキサメチレンジアミン等を添加して、フィルム成形後架橋する等の方法で架橋した薄肉フィルムを使用することが好ましいことは言うまでもない。

また、本発明の燃料電池用隔膜を製造する場合に、通常プラスチックの加工で添加される安定剤、滑剤、着色剤等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用できることは自明である。

そして、上記の製法例から得られる本発明の燃料電池用隔膜は、酸あるいはアルカリ性の電解液のいずれの電解液を使用する燃料電池にも使用できることは前記したとおりであり、燃料としてメタノール、ヒドラジン等の液体燃料を使用する燃料溶解型燃料電池隔膜、例えば、第1図に示したような燃料電池用の隔膜として特に好適である。

なお、本発明において記載される種々の特性、交換容量、希硫酸中の電気抵抗、メタノールの透過係数は下記の方法によつて測定したものである。

(1) 交換容量 (ミリ当量/グラム)

スルホン酸 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 型の膜を一定量の塩化カルシウム (1N) 水溶液の中に入れて平衡とし、その溶液中に生じた塩化水素を0.1Nのカセイソーダ水溶液 (力価 = f) で、指示薬としてフェノールフタレインを用いて滴定し、その値 $X(\infty)$ を、カリウム塩状態での乾燥時重量 $W(\text{g})$ で割つた値

$$\text{交換容量} = \frac{1/10 \cdot f \cdot X}{W} \quad (\text{ミリ当量/グラム})$$

但し、微多孔膜等の補強材を含有する親水性膜では、補強材部分を除く親水性膜の乾燥重量を基準とする。

(2) 希硫酸中の電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)

比重が1.2(at23°C)の希硫酸を満した測定装置 (JIS C2313に準拠) に試料をセットし、電極間に25mA/cmの直流動電流を通電したときの試料による電圧降下を測定し、下記の式より算出した値を硫酸中の電気抵抗とする。〔測定前に、試料を、比重が1.2(at23°C)の希硫酸に24時間以上浸漬〕

$$R_s = \frac{(V_4 - V_3)}{0.025} \quad (\Omega \cdot \text{cm})$$

R_2 = 試料の硫酸中の電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)

V_3 = 試料をセツトしないときの電圧降下 (V)

V_4 = 試料をセツトしたときの電圧降下 (V)

(3) メタノールの透過係数

比重が1.2(at23°C)の希硫酸(A)と、比重が1.2(at23°C)の希硫酸に4vol%のメタノールを混合した溶液(B)を試料を介して接触させ、23°Cの温度条件で(B)液から(A)液へのメタノールの透過量を測定し、常法に従つてメタノールの透過量を算出した値である。

(4) 希硫酸中の面積膨潤率 (%)

23°Cの比重が1.2の希硫酸中での親水性膜面積 S_w の乾燥面積 S_d (十分に水洗した試料を60°Cの温風で1時間以上乾燥後、温度23°C相対湿度55%の条件下に24時間保存後測定)に対する

$$\text{希硫酸中の面積膨潤率} = \frac{S_w - S_d}{S_d} \times 100(\%)$$

表

No.	反応条件		交換容量 (ミリ当量/ グラム)	希硫酸中の 電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	メタノールの 透過係数 (cm/min)	希硫酸中の 面積膨潤率 (%)
	温度(°C)	時間(分)				
実施例 1	40	35	0.65	0.85	3.5×10^{-5}	4.0
実施例 2	40	90	1.4	0.20	6×10^{-4}	9.5

アルカリ性及び酸性のいずれの電解液でも化学的に安定で、しかも電気抵抗が低く、かつメタノール等に対するバリアー性に優れる性能を有することから、従来、燃料電池用隔膜として提案されているエチレン系共重合体のスルホン化膜及びスルホン基を有するフッ素系樹脂膜(商品名: ナフイオン)と実施例1の親水性膜と、性能比較したところ、希硫酸中の電気抵抗が実施例1とほぼ同じ各種のエチレン系共重合体のスルホン化膜及びナフイオン膜において実施例1の親水性膜と比べて、エチレン系共重合体のスルホン化膜で約10~

表

反応条件		交換容量 (ミリ当量/ グラム)	希硫酸中の 電気抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	メタノールの 透過係数 (cm/min)	希硫酸中の 面積膨潤率 (%)
温度(°C)	時間(分)				
40	50	1.0	0.3	4×10^{-4}	4.0

実施例 4

* 以下、実施例にて本発明についてさらに詳細に説明する。

実施例 1、2

塩化ビニル樹脂(重合度=1100)100重量部、ジオクチルフタレート32重量部、有機スズ系安定剤3重量部、及び滑剤0.5重量部をヘンシエルミキサー中で混合してコンパウンドを調整した。このコンパウンドを押出機にて溶融押出成形し、50 μm 厚みのフィルムを得た。上記フィルムを遊離の三酸化イオウを10%含む発煙硫酸と反応させ、濃硫酸、希硫酸、水の順に洗浄し、次いで31重量%の水酸化カリウム水溶液にて、60°Cの条件で中和し、さらに水洗、乾燥し、親水性膜を得た。

これらの親水性膜の特性は表1に示すとおり電気抵抗が小さく、メタノールのバリアー性に優れ、かつ電解液中での膨潤性の小さい優れた燃料電池用隔膜の特性を有する親水性膜であつた。

1

*20倍、ナフイオン膜で約20倍メタノールの透過係数の大きいものであつた。

実施例 3

ジオクチルフタレートを18重量部、厚みを15 μm に変更した以外は、実施例1とほぼ類似の方法で親水性膜を作成した。

結果は表2に示すように、電気抵抗が小さく、メタノールのバリアー性に優れ、かつ電解液中での膨潤性の小さい優れた燃料電池用隔膜の特性を有する親水性膜であつた。

2

5重量%の塩化ビニリデンを含有する塩化ビニ

ル共重合体100重量部に対してセバシン酸ジブチル50重量部、有機スズ系安定剤3重量部を混合し、実施例1と同様の方法で50 μ m厚みのフィルムを成形し、該フィルム2枚でポリプロピレン製の織布〔50デニール糸（マルチフィラメント）—50メッシュ織〕をサンドイッチ状に重ね100°Cの温度条件で加圧接着して複合フィルムを作成した。

該複合フィルムを遊離の三酸化イオウを15%含む発煙硫酸と反応させ、以下実施例1と同じ方法で洗浄、中和、洗浄、乾燥して、交換容量0.90ミリ当量／グラム、希硫酸中の電気抵抗が0.2 $\Omega \cdot \text{cm}$ の親水性膜を作成した。

この親水性膜のメタノールの透過係数、及び希硫酸中の面積膨潤率を測定したところ各々5 $\times 10^{-4} \text{cm} / \text{min}$ 、及び1%であり、極めてメタノールのバリアー性に優れ、かつ電解液中での膨潤性の小さい優れた燃料電池用隔膜としての特性を有するものであった。

実施例 5

実施例2の親水性膜のアルカリ（31重量%水酸化カリウム水溶液）中の電気抵抗及びメタノール、エタノール、エチレングリコールのバリアー性を測定したところ、電気抵抗が0.9 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、メタノール、エタノール、エチレングリコールの透過係数がいずれも5 $\times 10^{-4} \text{cm} / \text{min}$ 以下であり、この親水性膜がアルカリ性の電解液を使用する燃料溶解型燃料電池用隔膜としての優れた性能を有することがわかった。

図面の簡単な説明

第1図は、従来の燃料電池の一例としてのメタノール電池を説明した概略説明図である。

1……陽極（空気極）、2……親水性膜、3……多孔膜、4……陰極（メタノール極）、5……アノライト、6……メタノール水溶液供給口、7……炭酸ガス放出口、8……空気供給口、9……空気放出口、10……陰極槽、11……陽極槽。

第1図

